

YWO 2002/044259

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/>	AU 2206402	A	20020611	AU	2206402	D	20011121
				FR	0015519	A	20001130
				FR	0103752	W	20011121
<input type="checkbox"/>	CN 1207334	C	20050622	CN	01819739	A	20011121
				FR	0015519	A	20001130
<input type="checkbox"/>	CN 1478126	A	20040225	CN	01819739	A	20011121
				FR	0015519	A	20001130
<input type="checkbox"/>	EP 1337581	A1	20030827	EP	01998589	A	20011121
				FR	0103752	W	20011121
				FR	0015519	A	20001130
<input type="checkbox"/>	FR 2817262	A1	20020531	FR	0015519	A	20001130
<input type="checkbox"/>	FR 2817262	B1	20030131	FR	0015519	A	20001130
<input type="checkbox"/>	TW 561169	B	20031111	TW	90128897	A	20011122
				FR	0015519	A	20001130
<input type="checkbox"/>	US 2004044113	A1	20040304	US	43393103	A	20030527
				FR	0015519	A	20001130
				FR	0103752	W	20011121
<input checked="" type="checkbox"/>	WO 2002044259	A1	20020606	FR	0103752	W	20011121
				FR	0015519	A	20001130

9 Publications found.
Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.
Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)

[Add Selected Documents to Order](#)[Display the Extended Patent Family](#)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
6 juin 2002 (06.06.2002)

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/44259 A1

PCT

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08K 9/06, C08L 83/04

(74) Mandataires : CABINET PLASSERAUD etc.; 84 rue d'Amsterdam, F-75440 PARIS CEDEX 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03752

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
21 novembre 2001 (21.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
00/15519 30 novembre 2000 (30.11.2000) FR

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 Quai Alphonse Le Gallo, F-92100 BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A SILICA SUSPENSION IN AN OPTIONALLY CROSSLINKABLE SILICONE MATRIX

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATRICE SILICONE EVENTUELLEMENT RETICULABLE

(57) Abstract: The invention concerns the preparation of a precipitate silica suspension in a silicone oil, said suspension being used for producing crosslinkable products by polyaddition or by polycondensation (RTV elastomers). The problem the invention aims at solving is the search for a compromise between the cost and the rheology and mechanical properties of the final RTV products. The invention provides a solution by providing a method for preparing a precipitate silica suspension treated with hexamethyldisilazane (HMDZ) in a crosslinkable silicone oil. The introduction of HMDZ is carried out in at least two HMDZ fractions. The first fraction corresponds to a proportion not higher than 15 % by dry weight relative to the total HMDZ amount and is first contacted with the precipitate silica and water. The invention also concerns the method for obtaining a silicone elastomer composition from said suspension, and the resulting composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne la préparation d'une suspension de silice de précipitation dans une huile silicone, cette suspension étant utilisable pour produire des silicones réticulables par polyaddition ou par polycondensation (élastomères RTV). La problématique à la base de l'invention est la recherche d'un compromis entre le coût d'une part, la rhéologie et les propriétés mécaniques des RTV finaux, d'autre part. L'invention remédie à cela en fournit un procédé de préparation d'une suspension de silice de précipitation traitée à l'aide d'hexaméthyldisilazane (HMDZ) dans une huile silicone réticulable. Cette introduction d'HMDZ s'opère en au moins deux fractions d'HMDZ. La 1ère fraction, d'une part, correspond à une proportion inférieure ou égale à 15 % en poids sec par rapport à la quantité totale d'HMDZ, et d'autre part, est d'abord mise en contact avec la silice de précipitation et l'eau. L'invention vise également l'obtention d'une composition élastomère silicone à partir de cette suspension, ainsi que la composition ainsi obtenue.

A1

WO 02/44259

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATRICE SILICONE ÉVENTUELLEMENT RÉTICULABLE

Le domaine de l'invention est celui des silicones chargés et en particulier des élastomères silicones réticulables par polyaddition ou polycondensation et des compositions silicone anti-mousses.

Plus précisément, la présente invention est relative à la préparation d'un produit intermédiaire utile pour l'obtention de ces élastomères et de ces compositions silicone anti-mousses. Ce produit intermédiaire est constitué par une suspension de charge fine (telle que définie ci-dessous):

- 10 ◆ dans un polyorganosiloxane (POS) non porteur de fonctions réactives,
- ◆ ou dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-alcényle - de préférence Si-Vi - susceptibles de réagir par polyaddition avec les fonctions réticulantes Si-H d'un autre POS,
- ◆ ou dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-OR⁰ (de préférence Si-OH) susceptibles de réagir par hydrolyse/polycondensation.

Dans le cas des élastomères silicones, les charges considérées sont des charges renforçantes, à distinguer des charges non renforçantes.

Les charges renforçantes les plus couramment utilisées sont de préférence des silices pyrogénées ayant une surface BET > 50 m²/g. Elles doivent leur effet de renforcement d'une part, à leur morphologie et d'autre part, aux liaisons hydrogène qui se forment entre les groupes silanols sur la surface des silices et les chaînes polyorganosiloxanes. Ces interactions entre la charge et le polymère augmentent la viscosité et modifient le comportement du polymère au voisinage de la surface solide des charges. Par ailleurs, les liaisons entre polymère et charge améliorent les propriétés mécaniques mais peuvent également provoquer un durcissement prématué préjudiciable (" structuration ") des compositions précurseurs des élastomères.

Les charges non renforçantes ont une interaction extrêmement faible avec le polymère silicone. Il s'agit par exemple de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de fer. Leur effet est souvent d'augmenter la viscosité des précurseurs non vulcanisés des élastomères, ainsi que la dureté Shore et le module d'élasticité de ces derniers.

Les élastomères silicones peuvent également contenir, entre autres, des catalyseurs, des inhibiteurs, des réticulants, des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants et des promoteurs d'adhérence.

Ces élastomères réticulables par polyaddition ou polycondensation (dénommés également élastomères RTV), sont façonnés avant réticulation par coulée, extrusion, calandrage, enduction, au pinceau ou au pistolet, ou par moulage par compression, par injection ou par transfert.

5

Les compositions silicones réticulables à froid en élastomères, par polyaddition à température ambiante ou à des températures plus élevées (< généralement à 200°C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes bicomposants, c'est-à-dire comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi.

Dans ces systèmes bi-composants (RTV II), l'un des composants comprend le catalyseur de la réaction de polyaddition. Ce catalyseur est de préférence de nature platinique. Il peut s'agir par exemple d'un complexe du platine tel que celui préparé à partir de l'acide chloroplatinique et de divinyl-1,3-tétraméthyle-1-,1-,3-,3-disiloxane, selon le brevet US P 3 814 730 (catalyseur de Karstedt). D'autres complexes du platine sont décrits dans les brevets US n°s 3 159 601, 3 159 662 et 3 220 972.

Ce composant comportant le catalyseur comprend généralement en outre un POS de type A à fonctions de réticulation *Fa* : Si-alcényle, de préférence Si-Vinyle.

L'autre composant, sans catalyseur comprend au moins un POS de type B à fonctions de réticulation *Fb* : Si-H.

Généralement, les POS de type A et les POS de type B comprennent au moins deux groupements Si-Vi et Si-H respectivement par molécule, de préférence en α,ω pour les POS de type A ; au moins l'un des deux devant comprendre au moins trois fonctions de réticulation par molécule.

Ces systèmes bi-composants peuvent également comporter un inhibiteur du platine permettant aux composants de ne réticuler qu'une fois mélangés ensemble, éventuellement en ayant été chauffés. Comme exemples d'inhibiteurs on peut citer :

- les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques, substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltérasiloxane étant particulièrement préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés,
- et les alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874).

35

De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes monocomposants qui ne réticulent qu'après avoir été chauffés.

Les compositions silicones réticulables ou durcissables en élastomères par polycondensation à température ambiante ou à des températures plus élevées (< généralement à 100°C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes monocomposants (c'est-à-dire comprenant un seul emballage) ou de systèmes bi-composants (c'est-à-dire comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi).

Dans les systèmes bi-composants, l'un des composants comprend en particulier un POS de type C présentant des extrémités réactives *Fc* notamment hydroxydiméthylsiloxy, l'autre composant comportant le catalyseur de la réaction de polycondensation. Ce catalyseur peut être un composé métallique, comme par exemple un composé organique de l'étain. Ce composant comportant le catalyseur peut comprendre également un agent réticulant *D* porteur de fonctions *Fd* aptes à réagir avec les fonctions réactives *Fc* du POS *C*.

De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes monocomposants qui réticulent à température ambiante, en présence d'humidité.

Dans le cas des compositions anti-mousses à base de silicones non réactifs, les charges mises en œuvre sont des charges particulières du type de celles évoquées ci-dessus pour les compositions élastomères. Ces charges agissent au travers de leur caractère indéformable, leur géométrie et leurs dimensions ainsi que par l'intermédiaire des interactions qu'elles échangent avec le milieu environnant.

La préparation de suspensions concentrées (empâtages) de charges particulières renforçantes dans des huiles silicones réactives ou non, destinées à produire des élastomères réticulables ou des compositions silicone anti-mousse, est une étape des procédés d'élaboration des compositions élastomères largement répandue dans le domaine des élastomères silicones.

Les charges particulières renforçantes les plus connues sont à base de silice de pyrogénération, mais des substances telles que la silice de précipitation, l'oxyde de titane, par exemple, peuvent également être utilisées dans certains cas.

Ces charges ont une surface spécifique BET d'au moins 50 m²/g jusqu'à généralement 400 m²/g. Ce sont des poudres ultrafines qui peuvent être dispersées dans des huiles silicones. Cette dispersion pose des problèmes de mélange de la charge pulvérulente avec l'huile et l'on doit particulièrement veiller à obtenir une distribution uniforme de la charge dans la suspension.

Une autre difficulté à surmonter est liée à la rhéologie des suspensions préparées. En effet, il est clair que l'introduction dans l'huile silicone d'une charge particulière pulvérulente de très faible granulométrie, induit nécessairement une augmentation notable de la viscosité. Or cette caractéristique, bien qu'elle soit associée 5 à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques pour les élastomères silicones comprenant la suspension comme matière première, est préjudiciable à la manipulation et au façonnage de la suspension et des compositions silicones en contenant. Il est en effet plus commode de manipuler pour le moulage, l'extrusion, l'enduction ou le façonnage, des compositions fluides qui se prêtent aisément au pompage, à 10 l'écoulement ou au mélange avec des additifs fonctionnels, entre autres.

Concernant les anti-mousses, des compositions fluides sont généralement recherchées ; l'utilisation d'un intermédiaire de fabrication consistant en une suspension concentrée conforme à l'invention décrite ci-après, est un moyen d'atteindre cet objectif.

15 Ces problèmes liés à la manipulation des charges renforçantes et à la très grande viscosité des empâtements les contenant, engendrent un troisième inconvénient majeur d'ordre économique lié à la complexité des matériels à utiliser.

La problématique ici considérée peut donc se résumer comme la recherche d'un nouveau procédé de préparation de suspensions de charges particulières fines dans 20 les huiles silicones :

- qui conduise à des suspensions homogènes et ayant une fine distribution des particules dans la matrice silicone,
- qui procure une adaptation de la rhéologie de la suspension aux contraintes de manipulation (processabilité),
- qui permette d'obtenir in fine des élastomères réticulés présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes,
- et qui soit économique.

La demande de brevet français N°2 320 324 décrit un procédé de 30 distribution homogène, dans des polyorganosiloxanes, d'une charge à base de silice de pyrogénération fortement dispersée et de surface spécifique BET d'au moins 50 m²/g. Ce procédé est caractérisé en ce que la charge est traitée durant l'incorporation, en présence d'eau, par un agent de compatibilisation (hexaméthyldisilazane). Selon le procédé décrit dans cette demande antérieure, on malaxe un polydiméthylsiloxane α,ω -triméthylsiloxy avec de l'HexaMéthylDisilaZane (HMDZ) et avec de l'eau. Une fois ce 35 mélange homogénéisé, on y incorpore de la silice de pyrogénération particulaire et on

- malaxé jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. On procède ensuite à un chauffage à 130°C pour éliminer par dévolatilisation l'excès d'HMDZ et d'eau. On laisse refroidir et on constate que la viscosité de la suspension obtenue est relativement élevée, ce qui bien sûr est favorable à de hautes propriétés mécaniques aux élastomères susceptibles d'être préparés à partir de cette suspension, mais qui s'avère rédhibitoire sur le plan de la manipulation dans un contexte industriel. Ce traitement de compatibilisation de la silice avec l'huile silicone peut être qualifié de "précoce" puisque l'HMDZ est présent dès la mise en contact de la silice de combustion renforçante avec cette huile silicone.
- 10 L'emploi exclusif de silice de combustion en poudre grève lourdement l'économie de ce procédé connu.

On connaît également des procédés de préparation de suspension de silice de pyrogénération renforçante dans des huiles silicones, dans lesquels le traitement de compatibilisation à l'aide d'hexaméthyldisilazane, intervient après l'incorporation de la silice dans l'huile silicone. Ce mode de traitement est ici qualifié de "tardif". Il fournit des suspensions relativement fluides. Dans certains cas, les suspensions formées peuvent présenter une certaine tendance à la thixotropie. Cela n'est pas sans avoir des conséquences indésirables lors de la transformation et de la manipulation de ces suspensions, notamment pour leur débullage. En tout état de cause, il a pu être constaté que, quelles que soient les qualités rhéologiques des suspensions obtenues par traitement tardif à l'HMDZ, les propriétés mécaniques finales des élastomères préparés à partir desdites suspensions, sont perfectibles (dureté, contrainte à la rupture, allongement à la rupture, résistance à la déchirure), et qu'un compromis différent de celui constaté dans le cas de traitement précoce, est obtenu.

25 A titre d'illustration de ce type de traitement de compatibilisation, on peut mentionner la demande de brevet européen N°0 462 032 qui décrit un procédé de préparation d'un empâtement utilisable notamment dans des compositions réticulables par réaction de polyaddition et permettant ainsi l'obtention d'élastomères silicones. Selon ce procédé, on injecte en continu et simultanément, dans une extrudeuse double-vis, au moins en quatre endroits différents :

- au moins une huile POS Si-Vi,
- de l'eau,
- de la silice de combustion en poudre,
- un polysilazane liquide dans les conditions normales de température et de pression (HMDZ).

La poudre de silice de combustion est injectée en aval de l'huile et de l'eau et en amont de l'HMDZ, sans toutefois qu'il y ait mélange, d'une part, entre l'HMDZ et l'eau et, d'autre part, entre l'HMDZ et la silice, avant l'introduction d'HMDZ.

Là encore, les difficultés liées à l'utilisation de silice de pyrogénéation, sont toujours bien présentes.

Le brevet américain N°4 785 047 divulgue un traitement mixte de comptabilisation, à la frontière entre les traitements précoces et tardifs évoqués ci-dessus. Ce brevet concerne plus précisément un procédé de préparation d'élastomères silicones transparents. Ce document décrit des compositions liquides pompables, formées par des suspensions de charge à base de silice de combustion traitée à l'HMDZ, dans des huiles silicones porteuses ou non de fonctions de réticulation.

La problématique mise en avant dans ce brevet est différente de celle de l'art antérieur présenté ci-dessus. Il s'agit ici en effet plutôt d'obtenir des élastomères transparents et pour ce faire, d'essayer de contrecarrer l'effet nuisible sur la transparence de la charge silicique par un traitement très poussé par l'HMDZ.

Selon le procédé objet de ce brevet, on mélange tout d'abord une partie de l'huile silicone avec la totalité de l'eau et de la poudre de silice de combustion, mais seulement avec une fraction de l'HMDZ représentant systématiquement plus de 15 % en poids sec par rapport à la silice, à savoir 34 % et 26 % dans les exemples. Après homogénéisation de ce premier mélange, on incorpore et on mélange à celui-ci l'HMDZ restant. On procède ensuite au traitement de dévolatilisation pendant 1 heure à 150°C et sous pression réduite. On mélange enfin pendant 1 heure, à température ambiante, le restant de l'huile silicone PDMS et PDMS α,ω -di-Vi. La suspension silicone réticulable et transparente obtenue présente une viscosité comprise entre 200 et 10 000 Pa.s. à 25°C.

Cette proposition technique peut éventuellement apporter une solution au problème de la transparence mais s'avère non satisfaisante en ce qui concerne la viscosité de la suspension et sa manipulation et surtout reste très coûteuse en raison de l'emploi de poudres de silice de combustion.

On connaît également, au travers des demandes de brevet PCT WO-98/58997 et WO-00/37549, des procédés de préparation d'empâtages comportant des huiles silicone réactives par polyaddition et polycondensation, respectivement, dans lesquels on introduit une première fraction d'HMDZ (moins de 8% du total) avant la mise en présence de l'huile silicone/silice de combustion en poudre et le reste de l'HMDZ après. Si une telle proposition technique apparaît comme étant satisfaisante sur le plan de l'homogénéité de la suspension et des qualités mécaniques des

élastomères réticulés obtenus, il est clair qu'elle est tout à fait perfectible sur le plan de la "processabilité" et aussi sur le plan économique.

La demande de brevet européen EP-0 669 376 divulgue dans son exemple 3 page 9, un procédé pour préparer une composition silicone liquide comprenant en parties en poids :

- un polydiméthylsiloxane α,ω diméthylvinylé..... 400
- un polydiméthylsiloxane α,ω triméthylsilylé..... 50
- une silice de précipitation de type FK 160 commercialisée par DEGUSSA CORP, de surface spécifique égale 160 m²/g 250
- un agent de compatibilisation, à savoir HMDZ..... 50
- et de l'eau..... 25

Dans une première étape, les deux huiles silicones et la silice sont mélangées les unes aux autres.

15 Dans une seconde étape, on rajoute dans le malaxeur, l'HMDZ et l'eau. Ce malaxage se poursuit pendant une heure.

Dans une troisième étape, on chauffe à 150°C, et on laisse se dérouler ce malaxage réactif pendant deux heures.

Dans une quatrième étape, on refroidit à une température de 10-30°C.

20 Il est à noter que l'élastomère réticulé obtenu par mise en présence de la composition sus-décrise avec un POS de type Si-H présente de pauvres qualités mécaniques, et en particulier une élongation égale à 260 %.

En outre, la composition d'empâtage avant réticulation présente une viscosité élevée de 270 Pa.s, ce qui risque de compliquer l'élaboration à l'échelle industrielle.

25

Dans un tel contexte technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé économique de préparation d'une suspension d'une charge particulière traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation, dans une huile silicone, cette suspension pouvant être utile comme matière première pour l'élaboration de compositions bicomposantes, voire monocomposantes, réticulables notamment par polyaddition ou polycondensation en élastomères RTV voire LSR (Liquid Silicone Rubber) ou de compositions silicone anti-mousse.

Ce procédé se doit de satisfaire au cahier des charges suivant :

- uniformisation et homogénéisation de la distribution de la charge dans l'huile silicone,
- optimisation de la dispersion,

- suspension s'écoulant bien (sans seuil d'écoulement) et viscosité adaptée à la manipulation et à la transformation de la suspension,
- propriétés mécaniques des élastomères résultants d'un niveau acceptable, ou propriétés anti-mousse de qualité,
- 5 - coût réduit.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'une suspension charge renforçante/huile silicone pour élastomères RTV, qui soit simple à mettre en oeuvre et applicable à l'échelle industrielle.

10 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention d'une composition silicone, réticulable par polyaddition ou polycondensation pour former un élastomère RTV et comprenant comme élément constitutif la suspension telle qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

15 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention d'une composition silicone anti-mousse et comprenant comme élément constitutif la suspension telle qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne un procédé de préparation d'une suspension aqueuse d'une charge particulaire silicique, dans une matière silicone (MS) comprenant :

- 20 - au moins un polyorganosiloxane POS de type *A* porteur de fonctions de réticulation *Fa* alcényles aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb* (SiH) d'au moins un POS de type *B*, ce POS *A* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif;
- et/ou au moins un POS de type *C* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc* 25 et/ou de fonctions OR (R= alkyle en C1-C20) précurseur des fonctions *Fc*, ces fonctions de réticulation *Fc* étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation *Fc* de ce POS *C* ou d'autres POS *C*, et avec des fonctions de réticulation d'au moins un réticulant *D*, ce POS *C* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif;
- 30 - ou au moins un POS (*E*) non réactif;

cette suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions réticulables par polyaddition et/ou par polycondensation ou des compositions silicone anti-mousse.

Ce procédé est du genre de ceux dans lesquels :

- 35
- la charge particulière est traitée à l'aide d'au moins un agent de compatibilisation (*AC*), ajouté (de préférence) en au moins deux fractions

séparées (*AC.I*) et (*AC.II*), quantitativement et/ou qualitativement identiques ou différentes entre elles, dans le milieu de préparation;

- le mélange de tout ou partie de la *MS*, de la charge, d'eau, et de l'*AC* ou des *AC*, est réalisé éventuellement en partie à chaud;
- les sous-produits et les autres espèces volatiles sont éliminés;

5 caractérisé en ce que :

- a. on sélectionne la charge particulière dans le groupe des silices de précipitation,
- b. on fait en sorte que la quantité d'eau soit telle que le ratio pondéral $r = \text{eau} / (\text{eau} + \text{silice})$ se définisse comme suit :

$$60 < r < 90$$

$$\text{de préférence} \quad 70 < r < 85$$

- c. on fait aussi en sorte qu'*AC.I* soit tel que:

$$AC.I \leq AC$$

15 de préférence $AC.I \leq 0,50 \times AC$

(la valeur de la borne inférieure *AC.I* par rapport à *AC* dépendant de la nature de ou des *AC* mis en œuvre, cette valeur étant par exemple égale à $0,1 \times AC$, dans le cas où $AC=HMDZ$),

- d. on met en contact *AC.I* avec tout ou partie de la charge formée par de la silice de précipitation ou par un mélange de silices de précipitation et avec de l'eau,
- e. on rajoute tout ou partie de la *MS* avec la charge issue de l'étape d),
- f. éventuellement on soutire au moins une partie de l'eau et des sous-produits de la réaction de *AC.I* avec *MS* et avec la charge,
- g. on incorpore *AC.II* et l'éventuel reste de *MS*,
- h. on laisse réagir, de préférence en agitant l'ensemble, éventuellement à chaud, de manière qu'*AC* réagisse avec la charge silicique,
- i. éventuellement on soutire au moins une partie de l'eau restante relarguée et des sous-produits de la réaction de *AC.I* avec *MS* et avec la charge,
- j. éventuellement on élimine les espèces volatiles, de préférence à chaud sous courant gazeux ou sous vide,
- k. et on refroidit si nécessaire.

35 Il est du mérite des inventeurs, après de nombreuses recherches et expérimentations, d'avoir sélectionné le groupe bien délimité des silices de

précipitation à titre de charge particulaire et les fortes teneurs en eau utilisées (cf. ratio r). Il a ainsi pu être découvert, de manière tout à fait surprenante et inattendue, ce nouveau procédé d'élaboration de suspensions siliciques, qui :

- ◆ entraîne une réduction significative du coût,
- ◆ est d'une mise en œuvre facilitée,
- ◆ permet l'élimination plus complète de sous-produits du traitement de compatibilisation (notamment l'ammoniaque),
- ◆ permet d'obtenir des suspensions douées de qualités rhéologiques et d'un comportement viscoélastique appropriés (pas ou faible seuil d'écoulement); en particulier, elles ont une fluidité stable dans le temps et adaptée aux opérations de manipulation et de transformation, telles que le pompage, l'acheminement, le mélange, le façonnage, le moulage, l'extrusion, etc,
- ◆ et de surcroît, favorise la mise en œuvre -débullage- des compositions élastomères RTV préparées à partir de ces suspensions.

Au sens de l'invention, l'éventualité attachée à l'étape j) s'interprète comme suit :

- pour une composition silicone élastomère, l'étape j) est obligatoire ;
- pour une composition silicone anti-mousse, on peut éventuellement s'affranchir d'éliminer les espèces volatiles dont l'eau, en vue d'une émulsification ultérieure.

L'un des intérêts majeurs de l'invention est que cet acquis économique ne se fait pas au détriment des autres avantages du procédé et des propriétés mécaniques finales de l'élastomère réticulé ou des propriétés anti-mousse, selon le cas.

Classiquement, la silice de précipitation résulte d'une succession d'opérations qui peuvent être par exemple :

- précipitation de la silice en phase aqueuse par acidification, par addition d'acide sur un pied de cuve de silicate ou par addition simultanée totale ou partielle d'acide et de silicate sur un pied de cuve d'eau ou de solution de silicate,
- filtration permettant de récupérer une phase enrichie en silice,
- éventuellement délitage du filtrat de silice précipitée pour préparer une suspension aqueuse facilement manipulable,
- éventuellement séchage de la silice précipitée,

- éventuellement broyage et/ou compactage de la poudre de silice précipitée,
- et éventuellement ensachage de la silice précipitée en poudre ainsi obtenue.

5 Pour plus de détails sur la préparation de silice précipitée, on se référera par exemple aux documents EP-A-0 520 862, WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128.

Ainsi, la silice précipitée mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut se présenter sous forme de poudre ou de sous forme de bouillie aqueuse prélevée au stade de la filtration ou du délitage.

10 Au sens de l'invention, le terme "poudre" employé pour qualifier la silice précipitée, désigne de la silice précipitée à l'état solide, se présentant en général sous forme pulvérulente ou sous forme de granulés ou de billes sensiblement sphériques.

15 Suivant une caractéristique préférée de l'invention, on choisit une ou des silice(s) de précipitation dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400 m²/g et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25°C de la suspension (empâtage) soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence à inférieure ou égale à 150 Pa.s. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987.

Avantageusement, la charge de silice de précipitation représente de 10 à 50 % en poids de la suspension. En pratique, cette charge est de l'ordre de 30 ± 10 %.

Conformément à un premier mode de mise en oeuvre, le procédé selon 25 l'invention consiste essentiellement à utiliser une poudre de silice précipitée et à mettre en œuvre les opérations suivantes :

- * on introduit dans l'enceinte agitée de préparation, les produits concernés dans l'ordre suivant:
 - l'eau et la poudre de silice(s) de précipitation, avantageusement en plusieurs fractions,
 - AC.I (*étape c*),
 - la MS,
- * on malaxe (*étape e*),
- * éventuellement, on met en oeuvre l'*étape f*) de soutirage,
- 35 * on ajoute AC.II : *étape g*),
- * on met en oeuvre les étapes h) j) et éventuellement i).

Selon des variantes, l'*étape e* peut être de durée variable ou être conduite dans un appareillage différent.

Conformément à une autre variante, l'introduction d'au moins *AC.I* et *MS* peut être simultanée.

5 Il est également envisageable de mettre en œuvre seulement une partie de la *MS* dans le mélange initial (eau/silice/*AC.I/MS*), le reste de la *MS* étant incorporé ultérieurement.

10 Dans ce premier mode de mise en œuvre avec de la silice précipitée en poudre, les proportions des différents constituants de l'empâtage sont, de préférence, les suivantes (en parties en poids sec pour tout ce qui n'est pas de l'eau):

	- huile de <i>MS</i>	100	
	- eau:	15 à 1000,	de préférence de 58 à 380,
	- <i>AC.I</i> :	0,2 à 20,	de préférence de 0,7 à 15,
15	- <i>AC.II</i> :	0 à 20,	de préférence de 1 à 10,
	- silice :	10 à 100,	de préférence de 25 à 67.

20 Conformément à un deuxième mode de mise en oeuvre, le procédé selon l'invention consiste essentiellement à utiliser une bouillie de silice(s) précipitée(s) et à mettre en œuvre les opérations suivantes :

- * on introduit tout d'abord dans l'enceinte de préparation, la bouillie de silice(s) de précipitation,
- * on incorpore *AC.I* (*étape c*), dans l'enceinte de préparation,
- * on introduit ensuite la *MS* dans l'enceinte de préparation,
- 25 * on mélange : *étape e*),
- * éventuellement, on met en oeuvre l'*étape f*) de soutirage,
- * on ajoute *AC.II* : *étape g*),
- * on met en oeuvre les étapes *h*) *j*) et éventuellement *i*).

30 Ce nouveau procédé de préparation s'avère particulièrement économique et permet une incorporation facile avec des outils peu énergétiques ; en effet tout comme dans le premier mode, la composition reste facilement malléable tout au long du procédé sans que cela ne nécessite énormément de puissance pour le malaxage. Ce procédé aboutit de plus, dans le cas des élastomères silicone réticulables, à des propriétés d'usage des élastomères tout à fait à la hauteur des spécifications attendues, par comparaison aux procédés classiques à l'aide de silice de combustion. Il en va de

même en ce qui concerne les empâtages destinés à préparer des compositions antimousse.

En outre, dans le cas où le traitement de compatibilisation *AC* fait intervenir des agents de compatibilisation (HMDZ) générant de l'ammoniaque, la mise en oeuvre d'importantes quantités d'eau apportées par la bouillie de silice de précipitation permet une élimination beaucoup plus facile de l'ammoniaque, cette élimination se fait naturellement par entraînement à la vapeur d'eau. Ceci est tout à fait bénéfique car il est connu que la rétention de résidus azotés dans la composition élastomère perturbe sa conservation.

Le deuxième mode de mise en oeuvre avec introduction d'une bouillie aqueuse de silice de précipitation déjà prête est préféré. En effet, il évite l'étape de préparation de la bouillie dans l'enceinte de préparation.

Par ailleurs, il est clair que la manipulation d'une bouillie est beaucoup plus aisée que la manipulation de grands volumes de poudre, qui de plus obligent à chasser l'air correspondant du mélange en cours de réalisation.

Dans le cadre du deuxième mode de mise en œuvre, les constituants de l'empâtage sont les suivants (en parties en poids sec pour tout ce qui n'est pas de l'eau):

- huile de MS : 100
- eau : apportée par la bouillie de silice dans des quantités imposées par sa siccité,
- 20 - AC.I : 0,2 à 20, de préférence de 0,7 à 15,
- AC.II : 0 à 20, de préférence de 1 à 10,
- silice : 10 à 100, de préférence de 25 à 67.

La siccité de la bouillie de silice est généralement comprise entre 5 et 50% en poids, de préférence entre 10 et 40% en poids.

Selon des variantes de ce deuxième mode préféré de mise en œuvre, les différentes étapes du procédé peuvent être de durées variables et accomplies dans des appareillages séparés.

Quelle que soit la forme poudre ou bouillie de la silice de précipitation, il est particulièrement intéressant de constater que le débullage des compositions pour élastomères RTV préparées avec l'empâtage, est beaucoup plus facile qu'auparavant.

De préférence, l'agent de compatibilisation *AC*, est sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthyldisilazane (HMDZ), associé ou non au divinyltétraméthyldisilazane, étant particulièrement préféré. C'est un produit liquide dans les conditions normales de température et de pression (23°C - 760 mmHg).

Avantageusement, seule une partie (*fraction AC.I*) de l'agent de comptabilisation est introduite dans un premier temps. Elle est de préférence au plus égale à 50 % de la quantité totale d'*AC*, et par exemple dans le cas de l'HMDZ, cette fraction AC.I se situe dans l'intervalle allant de 10 à 50 % de la quantité totale d'*AC*.

5 Par ailleurs, on peut indiquer que la quantité totale d'agent de comptabilisation AC est, de préférence, comprise entre 2 et 40 % de la charge silicique, de préférence entre 5 et 30 %.

Dans la pratique, les proportions d'agent *AC* introduites dans un second temps (*fraction AC.II*) sont supérieures à 35 % d'*AC*, de préférence supérieures à 65 % d'*AC*.

10 Avantageusement, *AC.I* et *AC.II* sont de même nature.

Suivant une disposition remarquable de l'invention correspondant au cas dans lequel la charge est de la silice de précipitation et l'agent *AC* de l'HMDZ, on met en oeuvre une quantité d'HMDZ suffisante pour que le taux de surface de la silice en motif Si(Me)₃, soit ≥ à 0,5 motif Si(Me)₃ par nm² et de préférence compris entre 1 et 2 motifs Si(Me)₃

15 par nm².

Suivant un troisième mode de mise en oeuvre de l'invention, le procédé qu'elle concerne est caractérisé :

- en ce que la première fraction d'*AC* (*AC.I*) est remplacée en tout ou partie par au moins un auxiliaire de mise en oeuvre, choisi parmi les molécules et les associations de molécules :
 - capables d'interagir avec la charge particulière en particulier avec les silanols SiOH dans le cas où il s'agit d'une charge siliceuse au détriment des liaisons hydrogène que cette charge particulière entretient notamment entre ses propres atomes et/ou avec ceux de l'huile silicone,
 - et aptes à être éliminées du milieu de préparation par soutirage ou par dévolatilisation ou sans effet négatif dans la formulation du produit fini ;
- et en ce que l'on fait en sorte que cet auxiliaire de mise en oeuvre soit compatible avec la présence d'eau dans le milieu de préparation.

Conformément à ce troisième mode de mise en oeuvre, il est préférable que l'auxiliaire de mise en oeuvre soit compatible avec la formulation finale ou aisément éliminable du milieu de préparation.

Avantageusement, on choisit l'auxiliaire de mise en oeuvre dans le groupe des composés adsorbables sur la silice et modifiant son caractère de surface qui comprend:

- 5 - les siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- les amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- les tensio-actifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

10 Comme indiqué ci-dessus, les produits plus particulièrement sélectionnés à titre d'auxiliaire de mise en oeuvre sont ceux dotés d'un faible poids moléculaire. Ceci se vérifie notamment pour les amines et les composés siloxaniques sus-mentionnés.

15 S'agissant des huiles silicones mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention, on choisira, de préférence, des polydiorganosiloxanes linéaires ou cycliques, et préféablement linéaires.

Ainsi, la matière silicone peut être, en premier lieu, une MS polyaddition comportant :

- 20 • au moins une huile silicone réactive POS *A* dont les fonctions de réticulation *Fa* sont des fonctions alcényle - de préférence vinyle - , ces POS *A*:
□ comprenant au moins deux groupements Si-*Fa* par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne,
□ et ayant une viscosité dynamique à 25°C, inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,
25 ce POS *A* étant destiné à réagir avec au moins une huile silicone réactive POS *B* dont les fonctions de réticulation *Fb* sont des fonctions hydrogène, ce POS *B* comprenant au moins deux groupements Si-H par molécule (de préférence au moins trois quand le POS *A* ne comprend que deux Si-Vi par molécule), ces Si-H étant avantageusement situés dans la chaîne,
30 • et/ou au moins un POS *E* non réactif.

Pour ce qui concerne les POS *A*, il s'agira -par exemple- d'huile polydialkyle-(méthyle)-siloxane α,ω -divinylé. De préférence, le POS *A* utilisé pour la préparation de la suspension est un POS *A* vinylé porteur d'au moins deux motifs Si-Vi par molécule, de préférence au moins trois par molécule, quand le POS *B* ne comporte que deux motifs Si-H par molécule.

Le POS *B* est par exemple le polyalkyl(méthyl)hydrogénosiloxane ou bien encore un POS hydrogéné ramifié comportant des motifs tri ou tétrafonctionnels et des motifs porteurs de SiH.

Le POS *E* peut être un polydiorganosiloxane, tel qu'un polyalkyl de préférence

5 polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles.

Les huiles silicones (*A*, *B*, *E*) préférées comprennent essentiellement des motifs R¹₂SiO, les symboles R¹, identiques ou différents, représentant des groupements (cyclo)alkyles en C₁-C₄ éventuellement halogénés, des groupements aryles éventuellement substitués ou halogénés.

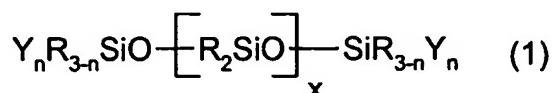
10 A titre de groupements :

- alkyle : on peut citer notamment les groupements méthyle, éthyle propyle et butyle,
- alkyle halogéné : on peut citer le 3,3-trifluoropropyle,
- cyclo-alkyle : on peut citer le cyclo-hexyle,
- aryle : on peut citer le groupement phényle.

15 De préférence, au moins 85% des groupements R¹ représentent des groupements méthyles.

En second lieu, la matière silicone peut être une MS polycondensation comportant :

20 ♦ au moins une huile silicone réactive POS *C* dont les fonctions de réticulation *Fc* réagissent par polycondensation, ces POS *C* répondant à la formule (1) suivante :



25 dans laquelle :

- + R représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, et Y représente des groupes hydrolysables ou condensables identiques ou différents, ou un groupe hydroxy,
- + n est choisi parmi 1, 2 et 3 avec n = 1, quand Y est un hydroxy, et x a une valeur suffisante pour conférer aux huiles de formule (1) une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s,

ce POS *C* étant destiné à réagir avec un autre POS *C* ou avec au moins un réticulant *D*,

30 ♦ et/ou au moins un POS *E* non réactif différent du ou des POS *C*.

Dans les produits de formule (1) généralement utilisés industriellement, au moins 80 % en nombre des radicaux R sont des radicaux méthyle, les autres radicaux peuvent être généralement des radicaux phényle.

- 5 Comme exemple de groupes Y hydrolysables, on peut citer les groupes amino, acylamino, aminoxyl, cétiminoxy, iminoxy, énoxy, alcoxy, alcoxy-alkylène-oxy, acyloxy et phosphato et, par exemple, parmi ceux-ci :
- pour les groupes Y amino : groupes n-butylamino, sec-butylamino et cyclohexylamino,
 - 10 - pour les groupes acylamino N substitué : le groupe benzoyl-amino,
 - pour les groupes aminoxyl : les groupes diméthylaminoxyl, diéthylaminoxyl, dioctylaminoxyl et diphenylaminoxyl,
 - pour les groupes iminoxy et cétiminoxy : ceux dérivés de l'acétophénone-oxime, l'acétone-oxime, la benzophénone-oxime, la méthyl-éthyl cétoxime, la diisopropylcétoxime et la chlorocyclohexanone-oxime,
 - 15 - pour les groupes Y alcoxy : les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes méthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, hexyloxy et octyloxy,
 - pour les groupes Y alcoxy-alkylène-oxy : le groupe méthoxy-éthylène-oxy,
 - pour les groupes Y acyloxy : les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes formyloxy, acétoxy, propionyloxy et éthyl-2 hexanoyloxy,
 - 20 - pour les groupes Y phosphato : ceux dérivant des groupes phosphates de diméthyle, phosphate de diéthyle et phosphate de dibutyle.

Comme groupes Y condensables, on peut citer les atomes d'hydrogène et les atomes d'halogène, de préférence le chlore.

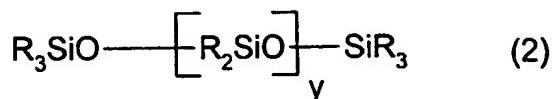
- 25 Les POS C réactifs utilisés de préférence sont les diorganopolysiloxanes α , ω -dihydroxylés de formule (1) dans laquelle $Y = OH$, $n = 1$ et x a une valeur suffisante pour conférer aux polymères une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s et, de préférence, entre 5.000 et 80.000 mPa.s.

- 30 Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme POS C hydroxylés de formule (1) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés de formule (1) peuvent éventuellement comprendre, à côté des motifs D de formule R_2SiO , des motifs T de formule $RSiO_{3/2}$ et/ou des motifs Q de formule SiO_2

dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

Cette MS polycondensation peut comprendre également une huile silicone non réactive comportant des POS E non réactifs répondant à la formule (2) suivante :

5



dans laquelle :

- + les substituants R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents,
- 10 + le symbole y a une valeur suffisante pour conférer aux polymères une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 10 et 10.000 mPa.s.

Comme exemples de radicaux R, on peut citer les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et octyle, les 15 radicaux phényle.

Comme exemples de radicaux R substitués, on peut citer les radicaux trifluoro-3,3,3 propyle, chlorophényle et bétacyanoéthyle.

A titre illustratif de motifs représentés par la formule R_2SiO peuvent être cités ceux de formules :

- 20 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$; $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$;
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$; $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}$.

Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés de formule (2) peuvent éventuellement comprendre, à côté des motifs D de formule R_2SiO , des motifs T de formule $\text{RSiO}_{3/2}$ et/ou des motifs SiO_2 dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

Les réticulants D destinés à réagir avec les POS C de la MS polycondensation sont porteurs de fonctions de réticulation hydroxyles Fd et/ou de fonctions OR (R=alkyle en C₁-C₂₀) précurseur des fonctions Fd, ces fonctions de réticulation étant aptes à réagir avec d'autres fonctions Fc du POS C et/ou Fd du réticulant D. Ce dernier est de préférence choisi(s) parmi :

- les silanes de formule générale :



dans laquelle :

- les substituants R, identiques ou différents, ont les mêmes significations générales ou particulières que celles données ci-avant dans la formule (1),
- les symboles Y', identiques ou différents, représentent les mêmes groupes hydrolysables ou condensables que ceux mentionnés ci-avant à propos des groupes Y de la formule (1),
- les produits d'hydrolyse partielle d'un silane de formule (3), ledit réticulant D étant obligatoire quand le (ou les) POS C réactif(s) sont des POS α, ω -dihydroxylés, et facultatif (mais souhaitable) quand le (ou les) POS C réactif(s) portent à chaque extrémité de chaînes des groupes condensables (autres que OH) ou hydrolysables.

Comme autres exemples de réticulants D sélectionnés parmi les silanes monomères , on peut citer plus particulièrement les polyacyloxysilanes, les polyalcoxysilanes, les polycétiminoxysilanes et les polyiminoxysilanes, et en particulier les silanes suivants :
 CH₃Si(OCOCH₃)₃ ; C₂H₅Si(OCOCH₃)₃ ;
 (CH₂=CH)Si(OCOCH₃)₃ ; C₆H₅Si(OCOCH₃)₃ ; CF₃CH₂CH₂Si(OCOCH₃)₃ ;
 NC-CH₂CH₂Si(OCOCH₃)₃ ; CH₂ClSi(OCOCH₂CH₃)₃ ;
 20 CH₃Si[ON=C(CH₃)C₂H₅]₂ (OCH₂CH₂OCH₃) ;
 CH₃Si[ON=CH-(CH₃)₂]₂ (OCH₂CH₂OCH₃) ;
 Si(OC₂H₅)₄ ; Si(O-n-C₃H₇)₄ ; Si(O-isoC₃H₇)₄ ; Si(OC₂H₄OCH₃)₄ ;
 CH₃Si(OCH₃)₃ ; CH₂=CHSi(OCH₃)₃ ; CH₃Si(OC₂H₄OCH₃)₃ ;
 ClCH₂Si(OC₂H₅)₃ ; CH₂=CHSi(OC₂H₄OCH₃)₃.

Les produits d'hydrolyse partielle, par exemple, des polyalcoxysilanes, appelés habituellement polysilicates d'alkyle, sont des produits bien connus. Le produit le plus couramment utilisé est le polysilicate d'éthyle 40® issu de l'hydrolyse partielle de Si(OC₂H₅)₄.

Les agents réticulants D utilisés de préférence dans le cas de l'emploi préféré de POS α, ω -dihydroxylés de formule (1), sont les alkyltrialcoxysilanes et les tétraalcoxysilanes de formule (3) où R représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et les produits d'hydrolyse partielle de ces silanes préférés.

La vocation de la suspension charge renforçante/huile silicone préparée conformément à l'invention est d'être utilisée dans l'obtention de compositions silicones liquides ou pâteuses réticulables par polyaddition ou polycondensation, de

préférence, en élastomère silicone RTV dans l'atmosphère ambiante à température normale ou à température plus élevée, ou de compositions silicones liquides ou pâteuses non réactives (anti-mousse).

5 C'est ainsi que selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polyaddition caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger outre des additifs de formulation non listés, les produits suivants notamment :

- 10 - α - suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus;
- β - éventuellement un ou plusieurs POS A tel que défini ci-dessus,
- δ - un ou plusieurs POS B tel que défini ci-dessus,
- γ - éventuellement un ou plusieurs POS E non réactif(s), tel(s) que défini(s) ci-dessus, utile(s) comme diluant(s),
- 15 - ε - un système catalytique comprenant un catalyseur, de préférence de nature platinique, et éventuellement un inhibiteur.

Selon une première variante de ce procédé :

- 20 - on produit la composition sous forme de systèmes bi-composants P_1 et P_2 destinés à être mis en contact l'un à l'autre pour produire un élastomère réticulé par polyaddition entre les POS A et B,
- et on fait en sorte que l'une seulement des parties P_1 ou P_2 contienne du catalyseur ε , l'autre contenant le POS B.

25 Suivant une deuxième variante de ce procédé de préparation de compositions liquides réticulables, on réalise un système monocomposant destiné à réticuler à l'air ambiant et/ou sous l'effet de la température.

30 Ces compositions réticulables par polyaddition en élastomères, peuvent également comprendre un ou plusieurs additifs fonctionnels η , tels que par exemple une charge non renforçante formée par de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de Fer. Ces éventuels additifs η peuvent également être constitués par des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants ou des modificateurs de rhéologie, des stabilisants ou des promoteurs d'adhérence.

L'invention vise également un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polycondensation caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger les produits suivants :

- α' - suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus ;
- β' - éventuellement un ou plusieurs POS C tel que défini ci-dessus ;
- δ' - un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) D ;
- γ' - éventuellement un ou plusieurs POS E, tel que défini ci-dessus et utile(s) comme diluant(s) ;
- ε' - un système catalytique comprenant un catalyseur de condensation ;
- ν' - éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- ρ' - éventuellement de l'eau ;
- κ' - éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

Pour ce qui concerne les charges ν' , elles ont généralement un diamètre particulaire supérieur à 0,1 μm et sont choisies de préférence parmi le quartz broyé, les zirconates, les argiles calcinées, les terres de diatomées, le carbonate de calcium, des alumines.

Selon une première variante du procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable ou durcissable par polycondensation en élastomère, on produit une composition monocomposante (c'est-à-dire à un seul emballage) destinée à réticuler en présence d'humidité, en particulier d'humidité apportée par l'air ambiant ou par l'eau présente et/ou ajoutée au sein de la composition, à la température ambiante et/ou sous l'effet de la température pouvant aller, par exemple de 25°C à une valeur inférieure à 100°C. Dans ce cas, le catalyseur de réticulation ε' utilisé est un catalyseur métallique qui est choisi notamment parmi les monocarboxylates d'étain, les dicarboxylates de diorganoétain, un chélate d'étain de valence IV, un chélate d'étain de valence IV hexacoordiné, les silanes aminés, un dérivé organique du titane, un dérivé organique du zirconium.

Selon une seconde variante du procédé de préparation de compositions réticulables en élastomères :

- on produit chaque composition sous forme d'un système à deux composants (ou à deux emballages) P1 et P2, destinés à être mis en contact l'un avec l'autre pour conduire à un élastomère RTV de polycondensation,
- et on fait en sorte que l'une seulement des parties P1 ou P2 contienne le catalyseur ϵ' et éventuellement le (ou les) agent(s) réticulant(s) D, à l'exclusion du POS C.

5 Dans le cas des compositions à deux composants, le catalyseur ϵ' de polycondensation utilisé est de préférence un dérivé organique de l'étain tel que défini supra, une amine ou un mélange de ces espèces ou un dérivé organique du titane.

10 Les mélanges intervenant dans ces procédés peuvent être réalisés à l'aide de dispositifs connus et appropriés. Il peut s'agir par exemple :

Des mélangeurs conventionnels utilisés habituellement pour ces préparations :

- mélangeurs à bras
- mélangeurs internes
- 15 - mélangeurs planétaires
- mélangeurs à pales en soc de charrue
- mélangeurs à double arbre co ou contra rotatif
- mélangeurs extrudeurs continus
- ou d'autres dispositifs discontinus ou continus :
 - réacteurs agités
 - mélangeurs statiques.

L'opération de mélange s'effectue à température et à pression normales et de préférence sous atmosphère inerte (N_2). Il convient d'ailleurs que, dans ces conditions, 25 l'huile silicone, l'eau mais également l'agent de comptabilisation se trouvent sous forme liquide pour faciliter le mélange.

Les exemples qui suivent illustrent :

- la préparation des suspensions de charge renforçante dans une matière silicone, 30 conformes à l'invention,
- l'application de ces suspensions comme matière première pour l'obtention de compositions bi-composantes réticulables en élastomères silicones RTV II de polyaddition,
- ainsi que l'évaluation des propriétés viscoélastiques des suspensions et des 35 propriétés mécaniques des élastomères réticulés par polyaddition obtenus à partir desdites suspensions.

EXEMPLES**- I- PREPARATION DES EMPATAGES****5 EXEMPLE COMPARATIF 1 :**Composition pondérale

70,9%	huile α,ω -divinylée de viscosité 1,5 Pa.s
0,47 %	eau
0,42 %	HexaMéthyldisilaZane (AC.I.)
10 24,6 %	silice de pyrohydrolyse commercialisée par la Société DEGUSSA sous la dénomination AEROSIL ® 200 développant 200 m ² /g
3,56 %	HexaMéthylDisilaZane (AC.II)

Procédé

Les ingrédients sont ajoutés à froid dans l'ordre indiqué ; en particulier la silice est incorporée par petites portions du fait de son caractère très pulvérulent.

Le malaxage est poursuivi pendant 1 heure à froid avant de rajouter la seconde portion d'HMDZ ; on malaxe encore 1 heure à froid puis la température est portée à 130°C, température où le malaxeur est mis sous vide ; la dévolatilisation qui en résulte est poursuivie pendant 2 heures avant de refroidir le malaxeur.

20

EXEMPLE 2 :**Essai à la silice précipitée**Composition pondérale

70,8 %	huile α,ω -divinylée de viscosité 1,5 Pa.s
25 0,47 %	eau
0,42 %	HexaMéthyldisilaZane (AC.I.)
24,6 %	silice de précipitation commercialisée par la Société RHODIA sous la dénomination Zéosil® 1165 développant environ 160 m ² /g
3,58 %	HexaMéthylDisilaZane (AC.II)

30

$$\text{AC.I / AC.II} = 0.117 \quad ; \quad \text{ACI} = 10.5\% \text{ de AC}$$

Procédé

Il est identique à celui de l'exemple comparatif 1.

EXEMPLE 3 :**Essai à la bouillie de silice précipitée****Composition pondérale**

5	69,0 %	huile α,ω divinylée de viscosité 1,5 Pa.s
	63,0 %	eau
	3,47 %	HexaMéthyldisilaZane (AC.I.)
	24,0 %	silice de précipitation commercialisée par la Société RHODIA SILICES sous la dénomination Silice Zéosil® 1165MD développant
10		environ 160 m ² /g
	3,47 %	HexaMéthylDisilaZane (AC.II)

$$ACI / AC II = 1 ; \quad ACI = 50\% \text{ de } AC$$

Procédé

15 L'eau et la silice sont préalablement associées dans un malaxeur à bras de laboratoire de capacité 1.5 litre. La première portion de l'HMDZ est introduite avant de rajouter l'huile. Après homogénéisation pendant 1 heure on rajoute la seconde portion de l'HMDZ puis on procède comme dans le mode conventionnel avec les phases de malaxage thermique et de dévolatilisation ; cette dernière étant légèrement prolongée
20 afin de bien évacuer l'eau de la composition.

- II - PREPARATION DES ELASTOMERES

A partir des empâtages, on formule des élastomères réticulant par réaction d'addition. A
25 cette fin, on rajoute aux empâtages à tester :

- de l'huile silicone α,ω divinylée de viscosité 1,5 Pa.s complémentaire
- une huile silicone α,ω dihydrogénée portant des groupements Si-H dans sa chaîne, titrant 20% pondéral de groupements Si-H et possédant une viscosité de 25 mPa.s
- un catalyseur au platine de Karstedt
- 30 - et de l'éthynylcyclohexanol en temps que régulateur de la réaction d'addition.

Le ratio molaire des groupements Si-H aux groupements Si-Vi est voisin de 1,4. Le taux de catalyseur est tel que le platine est présent dans le mélange à raison de 20 ppm. Le régulateur de réaction est dosé de façon à ajuster le temps de gel du mélange à
35 température ambiante entre 1 et 2 heures.

Le mélange effectué est mis à réticuler à température ambiante ; les propriétés résultantes sont mesurées au bout de 24 heures dans ces conditions.

Propriétés comparatives des suspensions et des élastomères vulcanisés selon les exemples 1 à 3

- On mesure la viscosité des suspensions au moyen d'un rhéomètre dynamique équipé dans une géométrie cône-plan. On prend la viscosité complexe et le ratio des composantes élastiques et visqueuses G'/G'' à la fréquence 1Hz sous une contrainte de 1Pa comme représentative du comportement viscoélastique des suspensions.
- 10 Les propriétés mécaniques sont mesurées selon les normes en vigueur :
- DIN 53505 pour la mesure de dureté,
 - AFNOR T46002 pour les mesures de rupture.

EXEMPLES	1	2	3
Empâtage			
Viscosité Pa.s	98	56	116
Elasticité G'/G''	0,90	0,67	0,63
Ammoniac résiduel ppm	50	80	20
Élastomère			
Dureté Shore A	30	30	28
Rupture MPa	7,3	5,4	4,7
Allongement %	635	730	755
Déchirure N/mm	32	25	21,5

15 **Commentaires**

- Avec la bouillie de silice, il n'y a plus lieu de manipuler des grands volumes de poudre et donc d'avoir à évacuer tout l'air correspondant lors de son incorporation dans le silicone. Cette phase d'incorporation s'en trouve notamment raccourcie.
- 20 Economiquement parlant, l'utilisation de silice précipitée et la suppression de plusieurs étapes à la fabrication de cette silice précipitée ont un impact positif sur le coût de l'élastomère final.

Du suivi des opérations de préparation, il apparaît clairement que si la fabrication d'un empâtage conventionnel passe par une phase qui demande énormément de puissance au malaxeur, ce n'est pas le cas avec la bouillie de silice (exemple 3) où la composition reste facilement malléable tout au long du procédé.

L'utilisation d'une grande quantité d'eau dans ce nouveau procédé est favorable à l'élimination de l'ammoniaque sous-produit du traitement par l'HMDZ (entraînement vapeur d'eau), or on sait que par ailleurs que la rétention des résidus azotés dans l'empâtage perturbe sa conservation.

- 5 Les élastomères dans lesquels on a mis en œuvre la silice de précipitation conformément à l'invention, offrent une facilité de débullage bien supérieure ; c'est une propriété très importante pour la mise en oeuvre de ces produits.

Enfin, des propriétés équivalentes sont obtenues que la silice soit utilisée sous forme poudre ou bouillie ; ces propriétés sont d'un bon niveau en regard de la surface active

- 10 développée par la silice utilisée.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulaire silicique, dans une matière silicone (*MS*) comprenant :
- au moins un polyorganosiloxane POS de type *A* porteur de fonctions de réticulation *Fa* alcényles aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb* (SiH) d'au moins un POS de type *B*, ce POS *A* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif;
 - et/ou au moins un POS de type *C* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc* et/ou de fonctions OR (R= alkyle en C1-C20) précurseur des fonctions *Fc*, ces fonctions de réticulation *Fc* étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation *Fc* de ce POS *C* ou d'autres POS *C*, et avec des fonctions de réticulation d'au moins un réticulant *D*, ce POS *C* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif;
 - ou au moins un POS (*E*) non réactif;
- 15 cette suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions réticulables par polyaddition et/ou par polycondensation ou des compositions silicone anti-mousse ;
- ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels :
- la charge particulaire est traitée à l'aide d'au moins un agent de compatibilisation (*AC*), ajouté (de préférence) en au moins deux fractions séparées (*AC.I*) et (*AC.II*), quantitativement et/ou qualitativement identiques ou différentes entre elles, dans le milieu de préparation;
 - le mélange de tout ou partie de la *MS*, de la charge, d'eau, et de l'*AC* ou des *AC*, est réalisé éventuellement en partie à chaud;
 - les sous-produits et les autres espèces volatiles sont éliminées;
- 25 caractérisé en ce que :
- a) on sélectionne la charge particulaire dans le groupe des silices de précipitation,
 - b) on fait en sorte que la quantité d'eau soit telle que le ratio pondéral $r = \text{eau} / (\text{eau} + \text{silice})$ se définisse comme suit :
- | | |
|---------------|---------------|
| $60 < r < 90$ | $70 < r < 85$ |
| de préférence | de préférence |
- 30 c) on fait aussi en sorte qu'*AC.I* soit tel que:
- | | |
|----------------|----------------------------|
| $AC.I \leq AC$ | $AC.I \leq 0,50 \times AC$ |
|----------------|----------------------------|
- 35 de préférence

- d) on met en contact *AC.I* avec tout ou partie de la charge formée par de la silice de précipitation ou par un mélange de silices de précipitation et avec de l'eau,
- 5 e) on rajoute tout ou partie de la *MS* avec la charge issue de l'étape d),
- f) éventuellement on soutire au moins une partie de l'eau et des sous-produits de la réaction de *AC.I* avec *MS* et avec la charge,
- 10 g) on incorpore *AC.II* et l'éventuel reste de *MS*,
- h) on laisse réagir, de préférence en agitant l'ensemble, éventuellement à chaud, de manière qu'*AC* réagisse avec la charge silicique,
- i) éventuellement on soutire au moins une partie de l'eau restante relarguée et des sous-produits de la réaction de *AC.I* avec *MS* et avec la charge,
- j) éventuellement on élimine les espèces volatiles, de préférence à chaud sous courant gazeux ou sous vide,
- 15 k) et on refroidit si nécessaire.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on choisit une ou des silice(s) de précipitation dont la surface spécifique BET comprise entre 50 et 400 m²/g et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25°C de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.s.

3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'on utilise une poudre de silice précipitée et en ce que l'on met en œuvre les opérations suivantes :

- * on introduit dans l'enceinte agitée de préparation, les produits concernés dans l'ordre suivant:
- l'eau et la poudre de silice(s) de précipitation, avantageusement en plusieurs fractions,
 - *AC.I* (*étape c*),
 - la *MS*,
- * on malaxe (*étape e*),
- * éventuellement, on met en œuvre l'*étape f*),
- * on ajoute *AC.II* : *étape g*),
- 35 * on met en œuvre les étapes *h*) *j*) et éventuellement *i*).

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les différents constituants de l'empâtage dans les proportions suivantes (en parties en poids sec pour tout ce qui n'est pas de l'eau):

	- huile de <i>MS</i> :	100,	
5	- eau :	15 à 1000,	de préférence de 58 à 380,
	- <i>AC.I</i> :	0,2 à 20,	de préférence de 0,7 à 15,
	- <i>AC.II</i> :	0 à 20,	de préférence de 1 à 10,
	- silice :	10 à 100,	de préférence de 25 à 67.

10 5 - Procédé selon la revendication 1ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à utiliser une bouillie de silice(s) précipitée(s) et à mettre en œuvre les opérations suivantes :

- * on introduit tout d'abord dans l'enceinte de préparation, la bouillie de silice(s) de précipitation,
- 15 * on incorpore *AC.I* (*étape c*), dans l'enceinte de préparation,
- * on introduit ensuite la *MS* dans l'enceinte de préparation,
- * on mélange : *étape e*),
- * éventuellement, on met en œuvre l' *étape f*) de soutirage,
- * on ajoute *AC.II* : *étape g*),
- 20 * on met en œuvre les étapes *h*) *j*) et éventuellement *i*).

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les différents constituants de l'empâtage dans les proportions suivantes (en parties en poids sec pour tout ce qui n'est pas de l'eau):

25	- huile de <i>MS</i> :	100	
	- eau :	apportée par la bouillie de silice dans des quantités imposées par sa siccité,	
	- <i>AC.I</i> :	0,2 à 20,	de préférence de 0,7 à 15,
	- <i>AC.II</i> :	0 à 20,	de préférence de 1 à 10,
	- silice :	10 à 100,	de préférence de 25 à 67.

30 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation (AC), est sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthyldisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyltétraméthyldi-silazane étant 35 particulièrement préféré.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé :

- en ce que *AC.I* est remplacée en tout ou partie par au moins un auxiliaire de mise en oeuvre, choisi parmi les molécules et les associations de molécules :
 - capables d'interagir avec la charge particulière en particulier avec le silicium dans le cas où il s'agit d'une charge siliceuse au détriment des liaisons hydrogène que cette charge particulière entretient notamment entre ses propres atomes et/ou avec ceux de l'huile silicone,
 - et aptes à être éliminées du milieu de préparation par soutirage ou par dévolatilisation et sans effet négatif dans la formulation du produit fini ;
- et en ce que l'on fait en sorte que cet auxiliaire de mise en oeuvre soit compatible avec la présence d'eau dans le milieu de préparation.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on on choisit l'auxiliaire de mise en oeuvre dans le groupe des composés adsorbables sur la silice et modifiant son caractère de surface qui comprend:

- les siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000 g/mole) di ou monofonctionnels ;
- les amines, (de préférence les alkylamines, et plus préférentiellement encore la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- les tensio-actifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que en ce que l'on met en oeuvre une MS polyaddition comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS *A* dont les fonctions de réticulation *Fa* sont des fonctions alcényle - de préférence vinyle - , ces POS *A* :
 - comprenant au moins deux groupements Si-*Fa* par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne,
 - et ayant une viscosité dynamique à 25°C, inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,

ce POS *A* étant destiné à réagir avec au moins une huile silicone réactive POS *B* dont les fonctions de réticulation *Fb* sont des fonctions hydrogène, ce POS *B* comprenant au moins deux groupements Si-H par molécule (de préférence au moins trois quand le POS *A* ne comprend

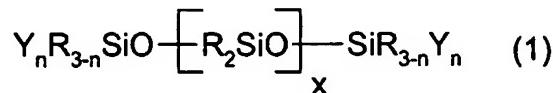
que deux Si-Vi par molécule), ces Si-H étant avantageusement situés dans la chaîne,

- et/ou au moins un POS *E* non réactif.

5 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une MS polycondensation comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS *C* dont les fonctions de réticulation *Fc* réagissent par polycondensation, ces POS *C* répondant à la formule (1) suivante :

10



dans laquelle :

15

- + *R* représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, et *Y* représente des groupes hydrolysables ou condensables identiques ou différents, ou un groupe hydroxy,
- + *n* est choisi parmi 1, 2 et 3 avec *n* = 1, quand *Y* est un hydroxy, et *x* a une valeur suffisante pour conférer aux huiles de formule (1) une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s,

20

ce POS *C* étant destiné à réagir avec un autre POS *C* ou avec au moins un réticulant *D*,

- et/ou au moins un POS *E* non réactif différent du ou des POS *C*.

25

12 - Procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polyaddition caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger les produits suivants notamment :

30

- α - suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus;
- β - éventuellement un ou plusieurs POS *A* tel que défini ci-dessus,
- δ - un ou plusieurs POS *B* tel que défini ci-dessus,
- γ - éventuellement un ou plusieurs POS *E non réactif(s)*, tel(s) que défini(s) ci-dessus, utile(s) comme diluant(s),
- ε - un système catalytique comprenant un catalyseur, de préférence de nature platinique, et éventuellement un inhibiteur.

35

13 - Procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polycondensation, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger les produits suivants :

- α' - suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus ;
- 5 - β' - éventuellement un ou plusieurs POS C tel que défini ci-dessus ;
- δ' - un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) D ;
- γ' - éventuellement un ou plusieurs POS E, tel que défini ci-dessus et utile(s) comme diluant(s) ;
- ε' - un système catalytique comprenant un catalyseur de condensation ;
- 10 - ν' - éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- ρ' - éventuellement de l'eau ;
- κ' - éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte I Application No
PCT/FR 01/03752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K9/06 C08L83/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 37549 A (CANPONT DOMINIQUE ; HOWE FABIENNE (FR); POUCHELON ALAIN (FR); RHONE) 29 June 2000 (2000-06-29) claims 1-11 ----	1-13
A	WO 00 61074 A (HOWE FABIENNE ; POUCHELON ALAIN (FR); PUSINERI CHRISTIAN (FR); RHON) 19 October 2000 (2000-10-19) claims 1-14 ----	1-13
A	GB 2 287 248 A (GEN ELECTRIC) 13 September 1995 (1995-09-13) claims 1-28 -----	1-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 March 2002

18/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	Application No
PCI/FK	01/03752

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0037549	A	29-06-2000	FR AU EP WO	2787461 A1 1784000 A 1141108 A1 0037549 A1	23-06-2000 12-07-2000 10-10-2001 29-06-2000
WO 0061074	A	19-10-2000	FR AU EP WO	2791996 A1 3824000 A 1171079 A1 0061074 A1	13-10-2000 14-11-2000 16-01-2002 19-10-2000
GB 2287248	A	13-09-1995	DE FR JP US	19507878 A1 2717180 A1 7258545 A 6288143 B1	14-09-1995 15-09-1995 09-10-1995 11-09-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De : Internationale No
PCT/FK 01/03752

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K9/06 C08L83/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00 37549 A (CANPONT DOMINIQUE ; HOWE FABIENNE (FR); POUCHELON ALAIN (FR); RHONE) 29 juin 2000 (2000-06-29) revendications 1-11 ---	1-13
A	WO 00 61074 A (HOWE FABIENNE ; POUCHELON ALAIN (FR); PUSINERI CHRISTIAN (FR); RHON) 19 octobre 2000 (2000-10-19) revendications 1-14 ---	1-13
A	GB 2 287 248 A (GEN ELECTRIC) 13 septembre 1995 (1995-09-13) revendications 1-28 ---	1-13



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 mars 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/03/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siemens, T

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

RENSEIGNEMENTS FAISUS SUR LES MEMBRES DE FAMILLES DE BREVETS

Den	ternationale No
PCT/FR	01/03752

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 0037549	A 29-06-2000	FR AU EP WO	2787461 A1 1784000 A 1141108 A1 0037549 A1		23-06-2000 12-07-2000 10-10-2001 29-06-2000
WO 0061074	A 19-10-2000	FR AU EP WO	2791996 A1 3824000 A 1171079 A1 0061074 A1		13-10-2000 14-11-2000 16-01-2002 19-10-2000
GB 2287248	A 13-09-1995	DE FR JP US	19507878 A1 2717180 A1 7258545 A 6288143 B1		14-09-1995 15-09-1995 09-10-1995 11-09-2001